

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



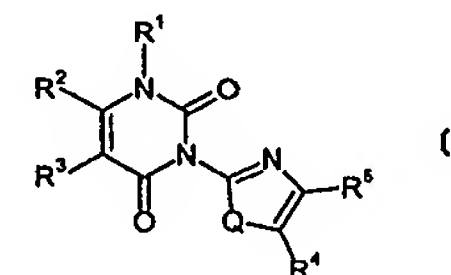
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 417/02, A01N 43/54, 43/78	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/52906 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Oktober 1999 (21.10.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02087 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. März 1999 (26.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 15 716.9 8. April 1998 (08.04.98) DE 198 54 082.5 24. November 1998 (24.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDREE, Roland [DE/DE]; Dechant-Miebach-Weg 37, D-40764 Langenfeld (DE). DOLLINGER, Markus [DE/US]; 13210 Knox, Overland Park, KS 66213 (US). DREWES, Mark, Wil- helm [DE/DE]; Goethestrasse 38, D-40764 Langenfeld (DE). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Condominio Estância Marambaia, Rua Avaré, 500, CEP-13280-000 Vinhedo, S.P. (BR). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, D-42799 Leichlingen (DE). MYERS, Randy, Allen [US/DE]; Heltorfer Mark 47, D-40489 Düsseldorf (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE- SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(54) Title: SUBSTITUTED OXAZOLYLE AND THIAZOLYL URACIL HERBICIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE OXAZOLYL- UND THIAZOLYL-URACIL HERBIZIDE

(57) Abstract

The invention relates to novel substituted oxazolylole and thiazolylole uracils of general formula (I), wherein Q stand for oxygen or sulfur; R¹ stands for hydrogen, amino or optionally cyano, halogen or C₁-C₄-alkoxy-substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms; R² represents formyl, hydroximinomethyl, cyano, carboxy, C₁-C₄ alkoxy-carbonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl or optionally halogen-substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms; R³ stands for hydrogen, cyano, halogen or optionally halogen-substituted alkyl with 1 to 4 carbon atoms and R⁵ stands for optionally substituted phenyl, naphthyl or pyridyl, whereby the substituents are chosen from amongst the following: nitro, amino, hydroxy, mercapto, carboxy, cyano, carbamoyl, thiocarbamoyl, halogen (optionally cyano, halogen, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-alkylamino-carbonyl, di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, phenylamino-carbonyl or N-(C₁-C₄-alkyl)-phenyl-amino-carbonyl substituted) alkyl, alkoxy, alkythio, alkylsulfinyl, alkylsulfonyl, alkylamino, dialkylamino, alkylcarbonyl, alkoxycarbonyl, alkylaminocarbonyl, dialkylaminocarbonyl, alkylcarbonylamino, alkylsulfonylamino, N,N-bis-alkylcarbonyl-amino, N,N-bis-alkylsulfonyl-amino and N-alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino with up to 6 carbon atoms in the alkyl groups and cycloalkylcarbonylamino and cycloalkylsulfonylamino with 3 to 6 carbon atoms in the cycloalkyl groups. The invention also relates to several methods for the production of said substances and their use in the treatment of plants, more particularly as herbicides and insecticides.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Oxazolyl- und Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (I), in welcher Q für Sauerstoff oder Schwefel steht, R¹ für Wasserstoff, Amino oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R² für Formyl, Hydroximinomethyl, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R³ für Wasserstoff, Cyano, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl steht, wobei die möglichen Substituenten aus folgender Aufzählung ausgewählt sind: Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, (jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, Phenylamino-carbonyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)-phenyl-amino-carbonyl substituiertes) Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, N,N-Bis-alkylcarbonyl-amino, N,N-Bis-alkylsulfonyl-amino und N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen sowie Cycloalkylcarbonylamino und Cycloalkylsulfonylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen, sowie mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Pflanzenbehandlungsmittel, insbesondere als Herbizide und Insektizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

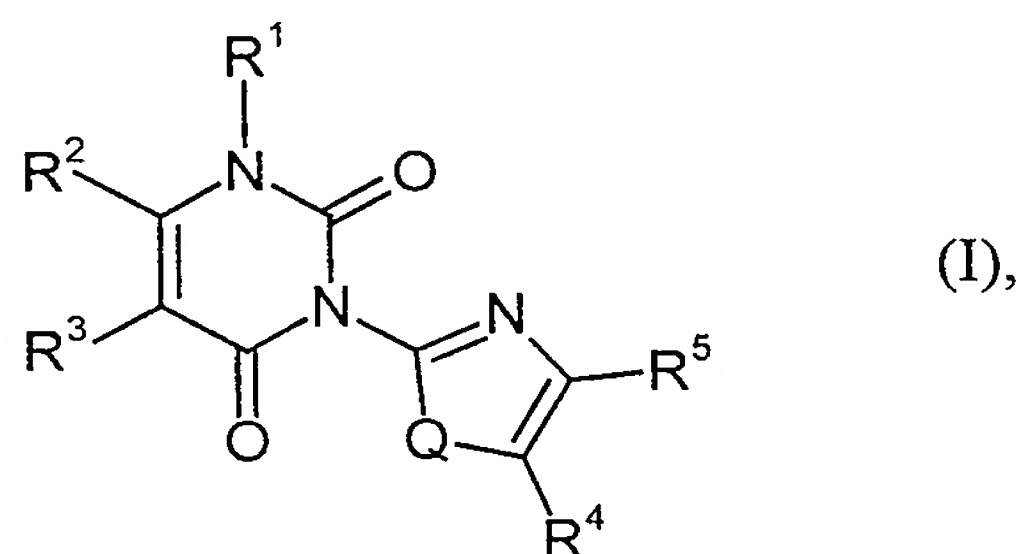
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

SUBSTITUIERTE OXAZOLYL-UND THIAZOLYL-URACIL HERBIZIDE

Die vorliegende Erfindung betrifft neue substituierte Oxazoly- und Thiazoly-uracile, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Pflanzen-
5 behandlungsmittel, insbesondere als Herbizide und Insektizide.

Es sind bereits zahlreiche Heterocycluracile mit herbiziden bzw. insektiziden Eigenschaften bekannt geworden (vgl. JP-A 91287585, JP-A 93202031, Chem. Abstr. 116, 235 650 und Chem. Abstr. 120, 107 048). So läßt sich z.B. 1-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyridin-2-yl)-3,6-dihydro-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-1(2H)-pyrimidin
10 zur Bekämpfung von Unkraut verwenden. Bei niedrigen Aufwandmengen ist die Wirksamkeit dieses Stoffes aber nicht immer befriedigend.

Es wurden nun neue substituierte Oxazoly- und Thiazoly-uracile der allgemeinen
15 Formel (I)



in welcher

20

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff, Amino oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

25

- R² für Formyl, Hydroximinomethyl, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- 5 R³ für Wasserstoff, Cyano, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und
- 10 R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl steht, wobei die möglichen Substituenten aus folgender Aufzählung ausgewählt sind:
- 15 Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, (jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, Phenylamino-carbonyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)-phenylamino-carbonyl substituiertes) Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl,
- 20 Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, N,N-Bis-alkylcarbonyl-amino, N,N-Bis-alkylsulfonyl-amino und N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen sowie Cycloalkylcarbonylamino und Cyclo-
- 25 alkylsulfonylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen.

In den Definitionen sind die Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy - jeweils geradkettig oder verzweigt.

- R¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Amino oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl;
- 5 R² steht bevorzugt für Formyl, Hydroximinomethyl, Cyano, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl;
- 10 R³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl;
- 15 R⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl;
- 20 R⁵ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus folgender Aufzählung ausgewählt sind:
- 25 Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, (jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder N-Methyl-phenylaminocarbonyl substituiertes) Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder
- 30

5 i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s-
oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, n- oder
i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl,
Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl,
10 Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Acetylamino, Propionyl-
amino, n- oder i-Butyrylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino,
n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, N,N-Bis-
acetyl-amino, N,N-Bis-propionyl-amino, N,N-Bis-methylsulfonyl-amino,
N,N-Bis-ethylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Acetyl-
10 N-ethylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propionyl-
N-ethylsulfonyl-amino, N-n-Butyryl-N-methylsulfonyl-amino, N-n-Butyro-
yl-N-ethylsulfonyl-amino, N-i-Butyryl-N-methylsulfonyl-amino, N-i-Buty-
royl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Pivalo-
yl-N-ethylsulfonyl-amino, Cyclopropylcarbonylamino, Cyclopropylsulfonyl-
15 amino.

Q steht bevorzugt für Schwefel;

20 R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Amino, Methyl oder Ethyl;

R² steht besonders bevorzugt für Trifluormethyl;

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Chlor oder Methyl;

25 R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl;

R⁵ steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl
oder Pyridyl, wobei die möglichen Substituenten insbesondere aus folgender
Aufzählung ausgewählt sind:

30

5 Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thio-
carbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder
Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-
Propoxycarbonyl substituiertes) Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder
10 t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder
i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl,
Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Acetyl,
Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethyl-
aminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Acetylamino, Propionylamino, n-
15 oder i-Butyroylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-
Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, N,N-Bis-acetyl-
amino, N,N-Bis-propionyl-amino, N,N-Bis-methylsulfonyl-amino, N,N-Bis-
ethylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-ethyl-
sulfonyl-amino, N-Propionyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-ethyl-
20 sulfonyl-amino, N-n-Butyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-n-Butyroyl-N-
ethylsulfonyl-amino, N-i-Butyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-i-Butyroyl-N-
ethylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-
ethylsulfonyl-amino, Cyclopropylcarbonylamino, Cyclopropylsulfonylamino.

20 Erfindungsgemäß bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine
Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), in
welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten
25 Bedeutungen vorliegt.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind die diejenigen Verbindungen der
Formel (I), in welcher R^1 für Amino steht und Q, R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben ange-
gebene Bedeutung haben.

30

Eine weitere ganz besonders bevorzugte Gruppe sind die diejenigen Verbindungen der Formel (I), in welcher R^1 für Methyl steht und Q, R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben als insbesondere bevorzugt angegebene Bedeutung haben.

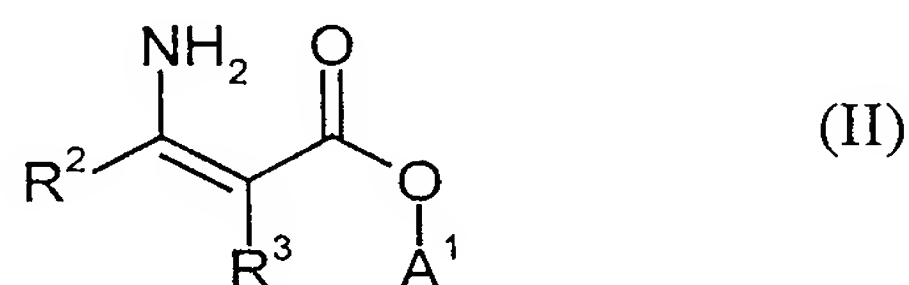
- 5 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

10

Die neuen substituierten Oxazolyl- und Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (I) weisen interessante biologische Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich insbesondere durch starke herbizide und insektizide Wirksamkeit aus.

- 15 Man erhält die neuen substituierten Oxazolyl- und Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (I), wenn man

(a) Aminoalkensäureester der allgemeinen Formel (II)



20

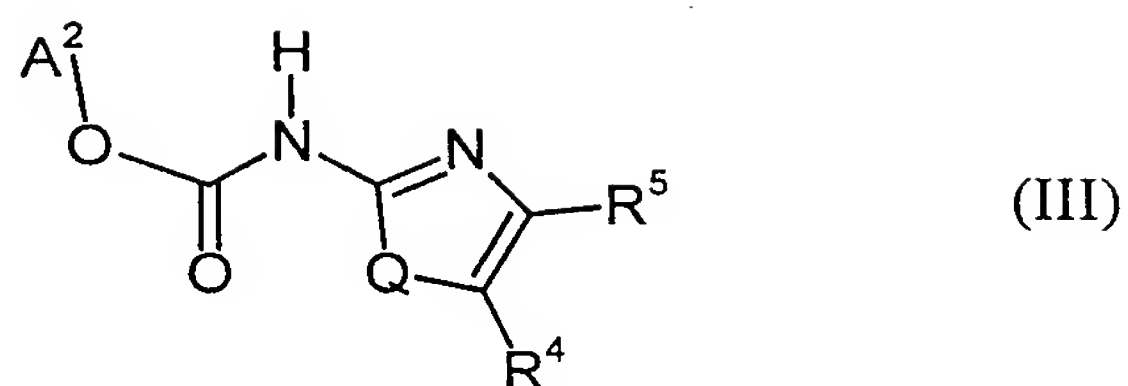
in welcher

R^2 und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

25

A^1 für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

mit substituierten Oxazolyl- oder Thiazolyl-urethanen (Oxazolyl- oder Thiazolyl-carbamat) der allgemeinen Formel (III)



in welcher

5

Q, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

A² für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

10

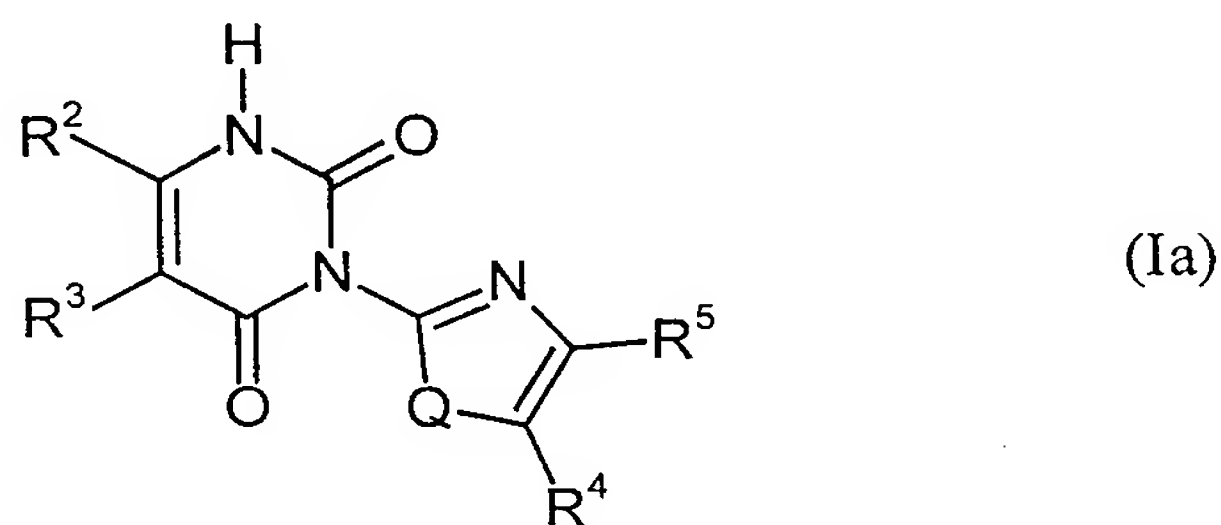
- oder mit entsprechenden Oxazolyl- oder Thiazolyl-isocyanaten -

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

15

oder wenn man

(b) substituierte Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (Ia),



20

in welcher

Q, R², R³, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 1-Aminooxy-2,4-dinitro-benzol oder mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IV)



5

in welcher

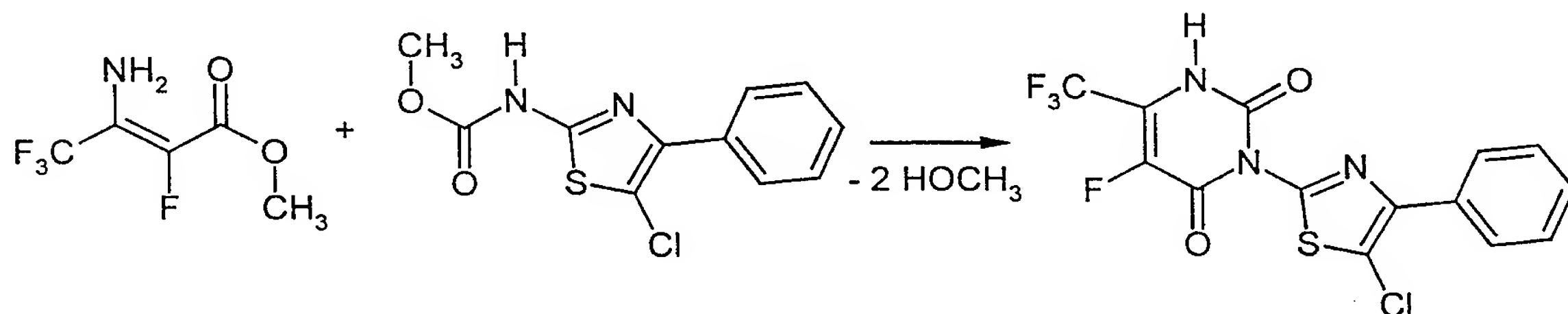
A^3 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

10 X^1 für Halogen oder die Gruppierung $-O-SO_2-O-A^3$ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umsetzt,

15 und gegebenenfalls im Anschluß daran im Rahmen der Substituentendefinition auf übliche Weise elektrophile oder nucleophile Substitutionsreaktionen, Additions- oder Spaltungsreaktionen, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen im Rahmen der Substituentendefinition durchführt.

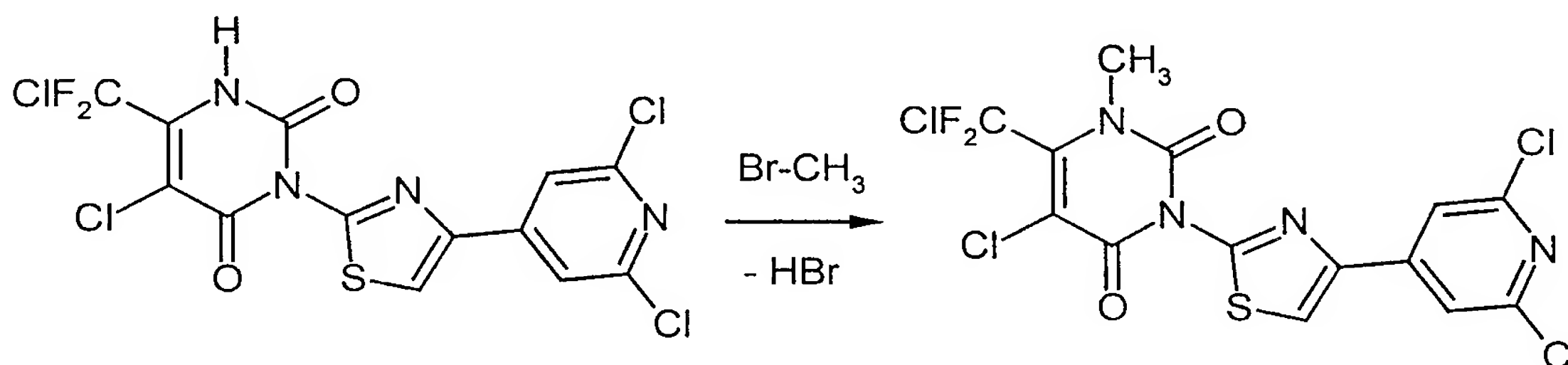
20 Verwendet man beispielsweise 3-Amino-2,4,4,4-tetrafluor-crotonsäure-methylester und N-(5-Chlor-4-phenylthiazol-2-yl)-O-methyl-carbamat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



25

Verwendet man beispielsweise 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-5-chlor-4-chlordifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin und Methylbromid als

Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema skizziert werden:



5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Aminoalkensäureester sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R² und R³ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für R² und R³ angegeben wurden; A¹ steht vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Heterocycl. Chem. 9 (1972), 513-522).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Oxazolyl- oder Thiazolyl-urethane sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben Q, R⁴ und R⁵ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für Q, R⁴ und R⁵ angegeben wurden; A² steht vorzugsweise für C₁-C₄-Alkyl, Phenyl oder Benzyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2132431, DE-A-2453106, WO-A-8202384, WO-A-9724343, Indian J. Chem., Sect. B 28B (1989), 786-789, Herstellungsbeispiele).

5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden substituierten Oxazolyl- und Thiazolyluracile sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In der Formel (Ia) haben Q, R², R³, R⁴ und R⁵ vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits oben
10 im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt für Q, R², R³, R⁴ und R⁵ angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (Ia) für Verfahren (b) sind als neue
15 Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung; sie können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) hergestellt werden.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkylierungsmittel sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In der
20 Formel (IV) stehen vorzugsweise A³ für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X¹ für Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonyloxy oder Ethylsulfonyloxy; insbesondere stehen A³ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und X¹ für Chlor, Brom, Iod, Methylsulfonyloxy oder Ethylsulfonyloxy.
25

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind bekannte organische Syntheschemikalien.

Die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln
30 durchgeführt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen

Verfahren (a) und (b) kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlor-
5 methan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphor-
10 säuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

Als Reaktionshilfsmittel für die Verfahren (a) und (b) kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispiels-
20 weise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium-
-methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiter-
25 hin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-
30 methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo-

[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

5 Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +200°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 180°C.

10 Die erfindungsgemäße Verfahren (a) und (b) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

15 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Auf-
20 arbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden.
25 Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen
30 verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica,
5 Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis,
10 Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis,
15 Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

20

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

25 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfen-
30 anlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

5

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

10

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

15

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

20

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

25

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

30

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

- Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.
- 5 Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.
- 10 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus*
- 15 *ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Pemphigus* spp., *Phorodon humuli*, *Phylloxera vastatrix*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp. *Psylla* spp.
- 20 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp. *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp.,
- 25 *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp., *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.
- 30

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*,
Acanthoscelides obtectus, *Bruchidius obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*,
Leptinotarsa decemlineata, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*
chrysocephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,
5 *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,
Ceuthorrhynchus assimilis, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,
Anthrenus spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus*
hololeucus, *Gibbium psylloides*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp.,
Conoderus spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*
10 *zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp.,
Monomorium pharaonis, *Vespa* spp.

15 Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,
Drosophila melanogaster, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,
Lucilia spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,
Stomoxys spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio*
hortulanus, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,
20 *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

25

Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp.,
Dermanyssus gallinae, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp.,
Rhipicephalus spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp.,
Chorioptes spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus*
30 spp., *Tetranychus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus* spp., *Ditylenchus* spp., *Tylenchulus* spp., *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Tylenchus* spp., *Helicotylenchus* spp., *Rotylenchus* spp.,
5 *Tylenchulus* spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eignen sich sehr gut zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie z.B. Reiszikaden (*Nephotettix* spp.).
10

In gewissem Umfang zeigen die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auch fungizide Wirkung, insbesondere gegen *Phytophthora* spp.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie
15 Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-
20 erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-
25 naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe,
30 wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche

Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

- 5 Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit,
10 Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-
erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-
15 Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-
ablaugen und Methylcellulose.

- Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche
20 und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

- 30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

5

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallylate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epoprodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-P-butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxypyr(-ethoxyethyl), Haloxypyr(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imaza-

5 quin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Met-
10 sulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Pro-
15 sulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyri-thiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulco-
trione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam,
15 Tebuthiuron, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

20 Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

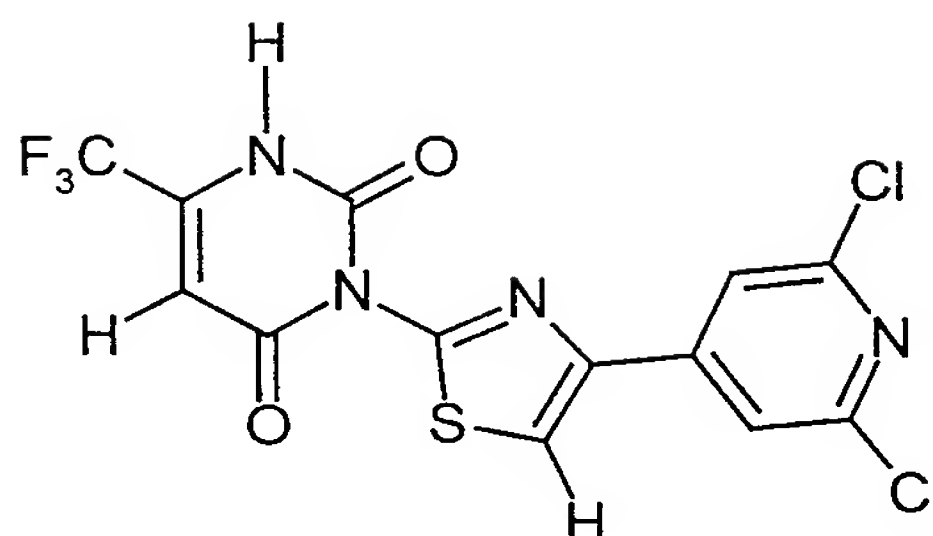
25 Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

- 5 Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.
- 10 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1



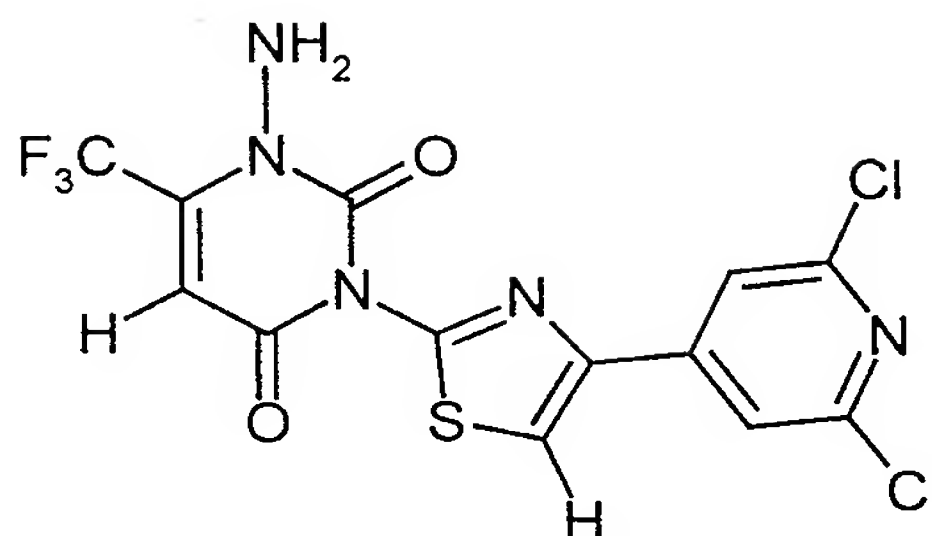
5

(Verfahren (a))

7,3 g (30 mMol) 3-Amino-4,4,4-trifluor-crotonsäure-ethylester werden in 50 ml N-Methyl-pyrrolidon vorgelegt, portionsweise mit 1,1 g Natriumhydrid versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Dann werden 0,55 g (30 mMol) N-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-O-ethyl-urethan dazu gegeben und die Reaktionsmischung wird 6 Stunden auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit etwa gleichen Volumenmengen wässriger 1N-Natronlauge und Essigsäureethylester auf etwa das dreifache Volumen verdünnt, nach Durchschütteln die wässrige Phase abgetrennt und mit Salzsäure angesäuert. Dann wird mit Essigsäureethylester geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Ether/Petrolether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

20

Man erhält 7,1 g (58% der Theorie) 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 293°C.

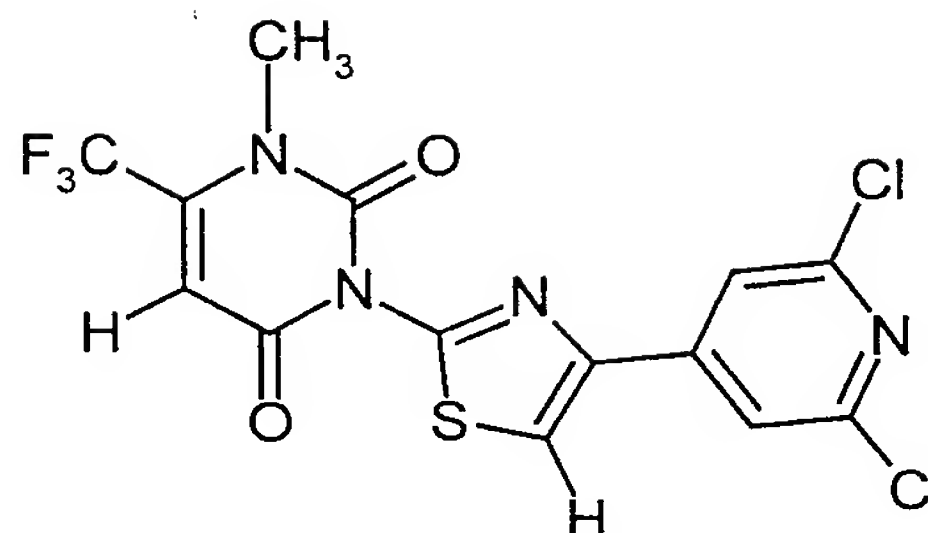
Beispiel 2

(Verfahren (b))

5

Eine Mischung aus 2,0 g (4,9 mMol) 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin, 1,2 g (4,9 mMol) 1-Amino-oxy-2,4-dinitro-benzol, 0,5 g Natriumhydrogencarbonat und 10 ml N,N-Dimethyl-formamid wird vier Tage bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Nach Zugabe von
10 weiteren 0,7 g 1-Aminooxy-2,4-dinitro-benzol und 0,3 g Natriumhydrogencarbonat wird die Mischung weitere acht Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird dann mit 1%iger wässriger Natronlauge auf etwa das doppelte Volumen ver-dünnt und mit Diethylether geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, nach-einander mit 2N-Natronlauge, Wasser, 2N-Salzsäure und gesättigter wässriger
15 Kochsalz-Lösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der Rückstand mit Diethylether digeriert und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 0,9 g (43% der Theorie) 3-Amino-1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt
20 250°C.

Beispiel 3

(Verfahren (b))

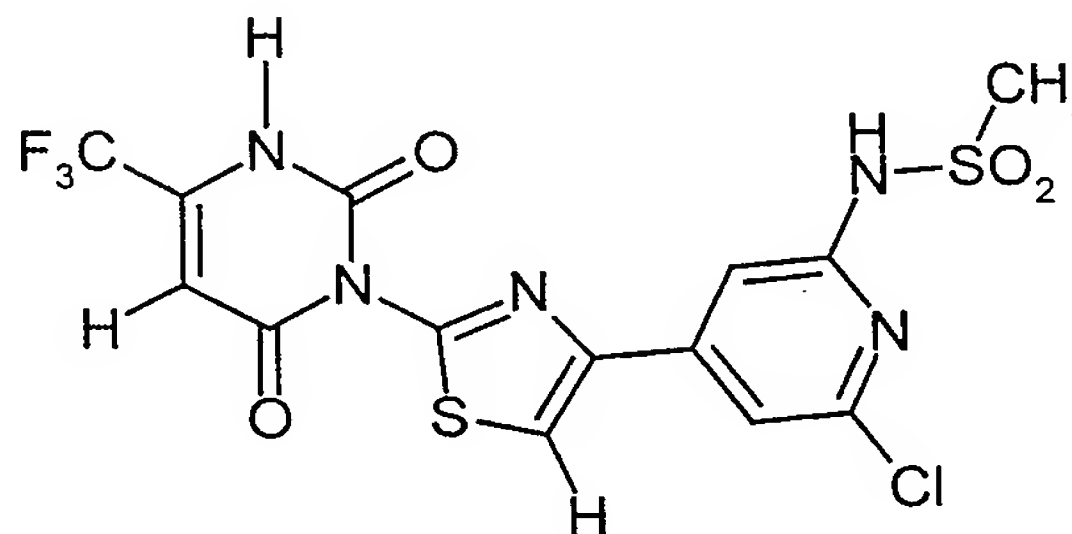
5

Eine Mischung aus 1,5 g (3,7 mMol) 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin, 0,5 g Dimethylsulfat, 0,55 g Kaliumcarbonat und 20 ml Aceton wird 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingengt. Der Rückstand wird mit etwa gleichen Volumenmengen Wasser, 2N-Salzsäure, Diethylether, Essigsäureethylester verrührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

10

15

Man erhält 0,7 g (45% der Theorie) 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-3-methyl-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 271°C.

Beispiel 4

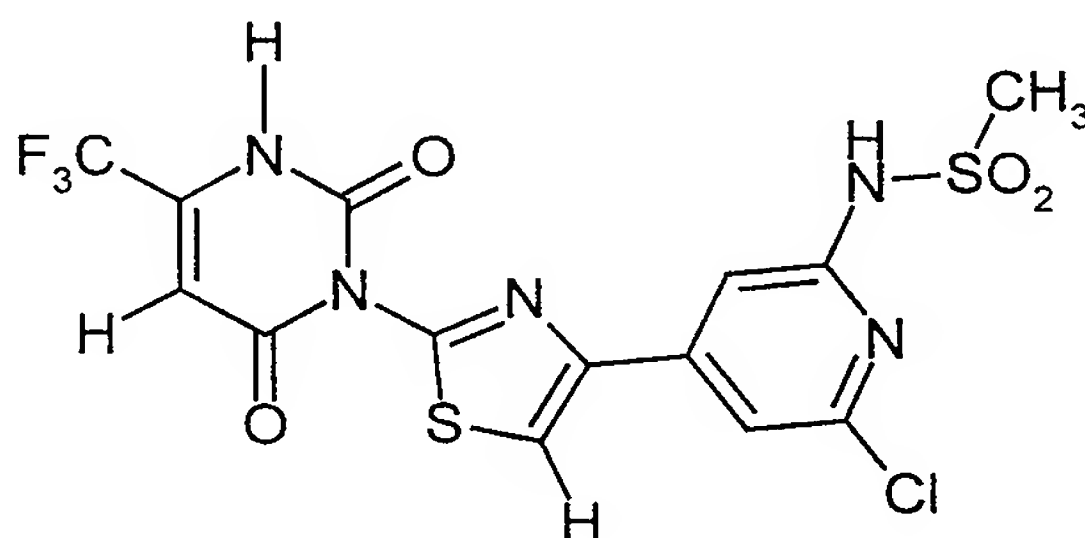
20

(Folgeumsetzung)

Eine Mischung aus 1,5 g (3,7 mMol) 1-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin, 0,4 g Methansulfonsäureamid, 1 g Kaliumcarbonat und 10 ml N-Methyl-pyrrolidon wird zwei Stunden bei 180°C gerührt und nach Abkühlen auf mit Salzsäure angesäuerte Eiswasser gegossen. Dann wird mit Essigsäureethylester extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum sorgfältig abdestilliert.

Man erhält 1,5 g (88% der Theorie) 1-[4-(2-Chlor-6-methylsulfonylamino-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin als amorphen Rückstand.

Beispiel 5

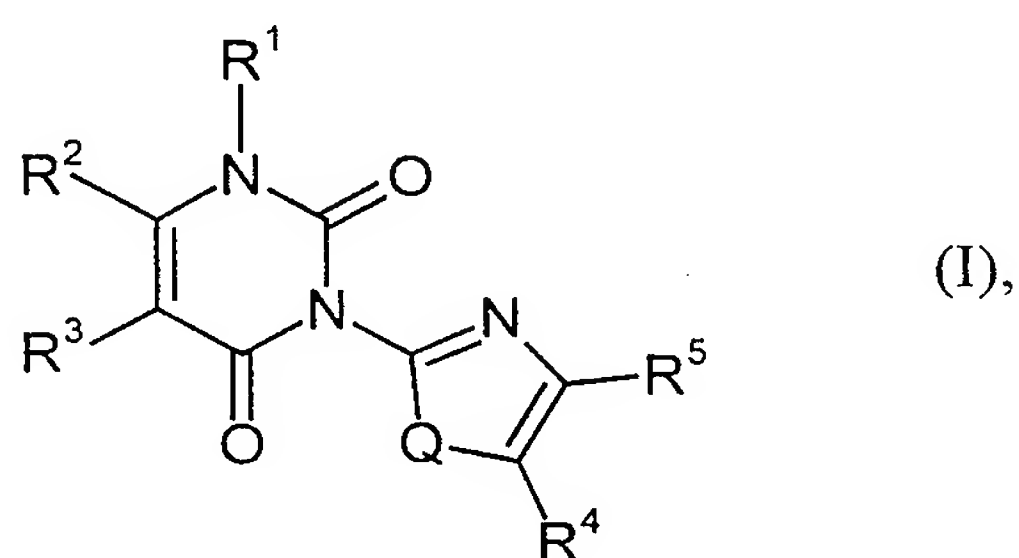


(Verfahren (b))

Eine Mischung aus 1,3 g (2,8 mMol) 1-[4-(2-Chlor-6-methylsulfonylamino-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin, 0,38 g Dimethylsulfat, 0,25 g Natriumhydrogencarbonat und 10 ml Aceton wird 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird mit 2N-Salzsäure und Essigsäureethylester geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand durch Säulenchromatografie (Kieselgel, Chloroform/Essigsäureethylester) gereinigt.

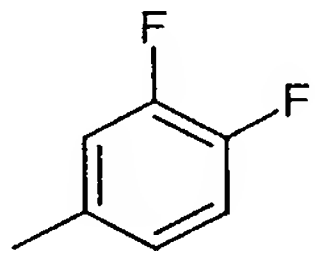
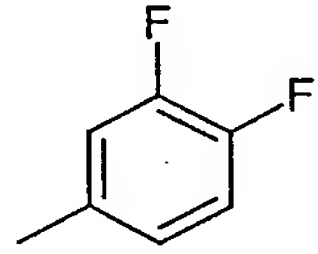
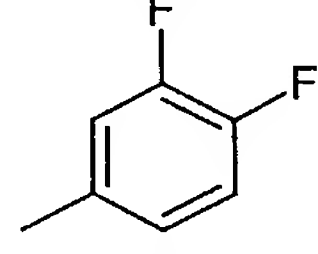
Man erhält 0,40 g (30 % der Theorie) 1-[4-(2-Chlor-6-methylsulfonylamino-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-3-methyl-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2,6-dioxo-1(2H)-pyrimidin vom Schmelzpunkt 160°C.

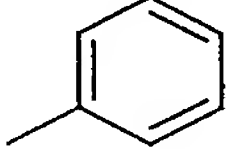
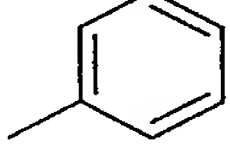
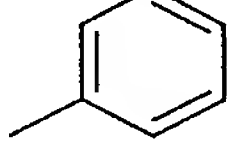
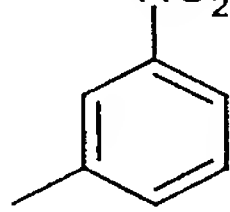
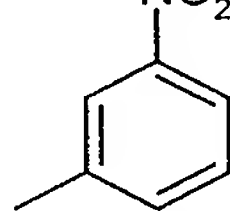
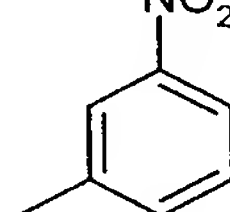
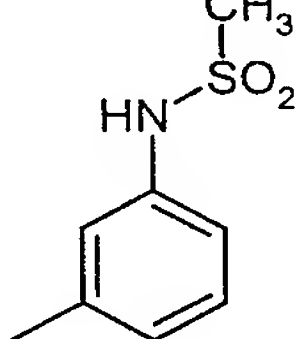
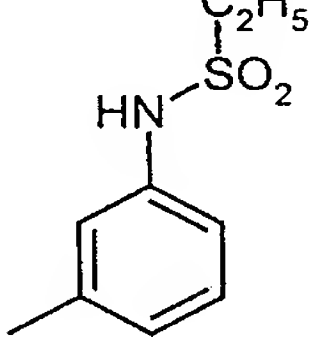
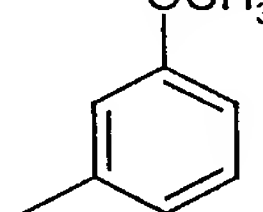
- 5 Analog zu den Herstellungsbeispielen 1 bis 5 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

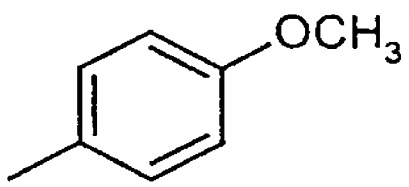
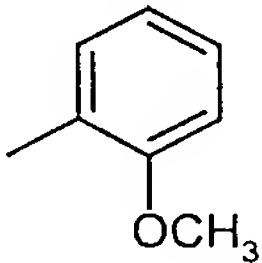
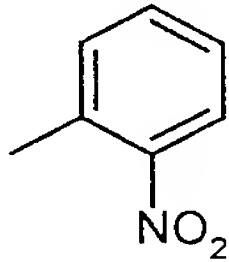
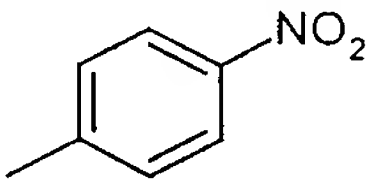
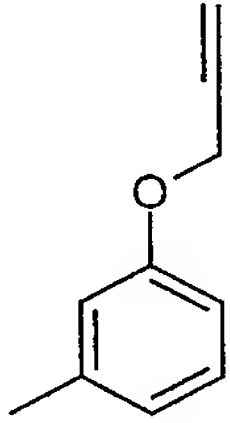
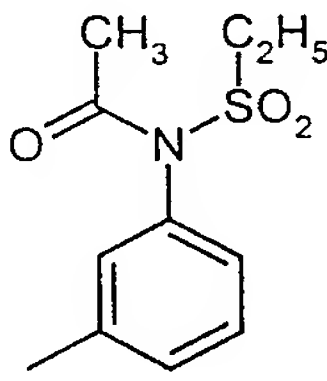
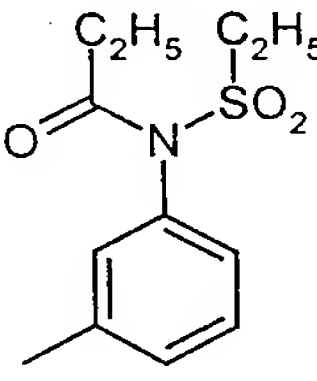
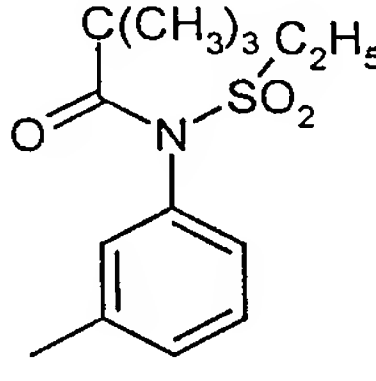


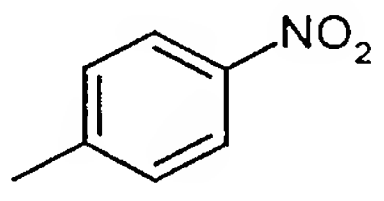
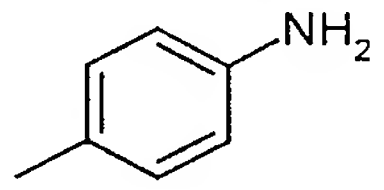
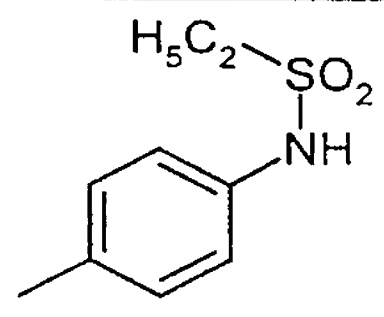
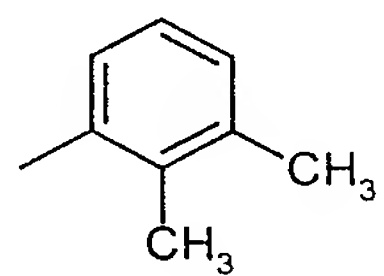
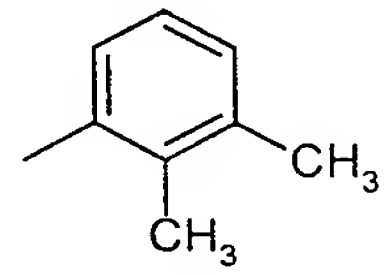
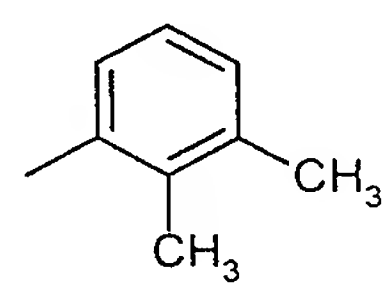
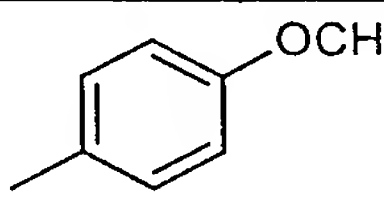
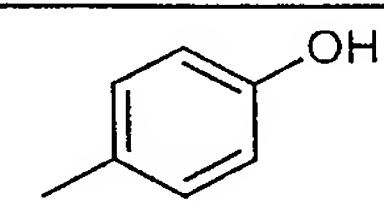
10

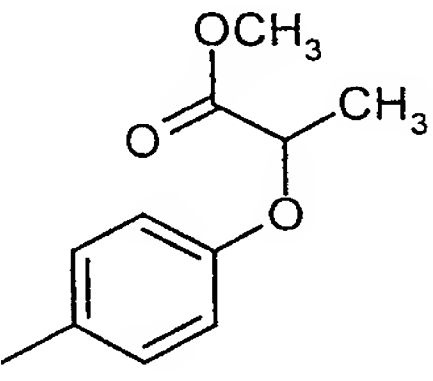
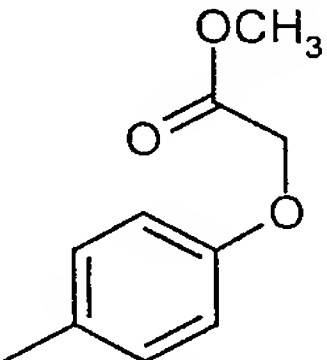
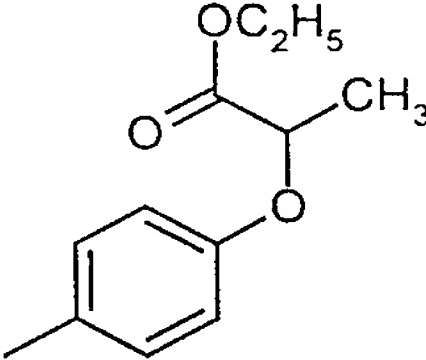
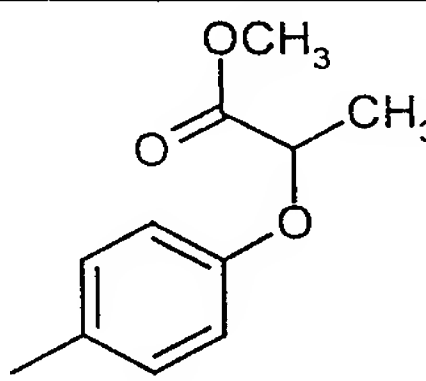
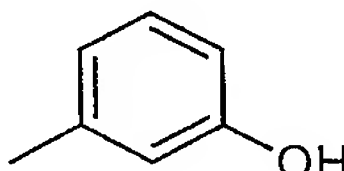
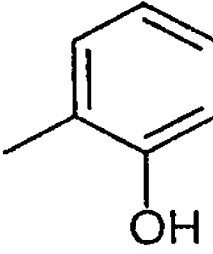
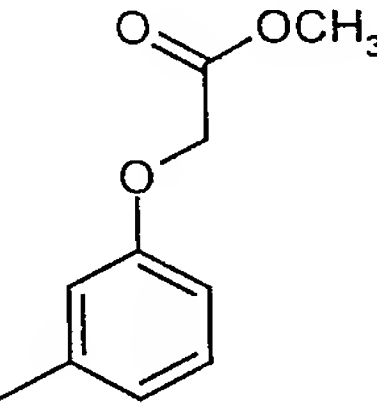
Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

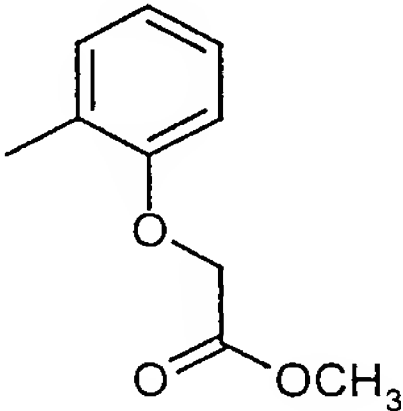
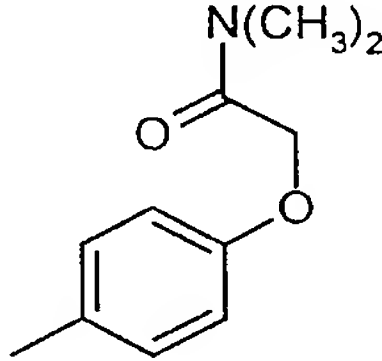
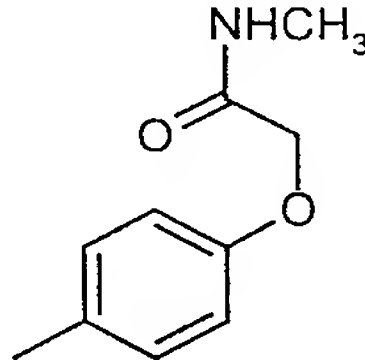
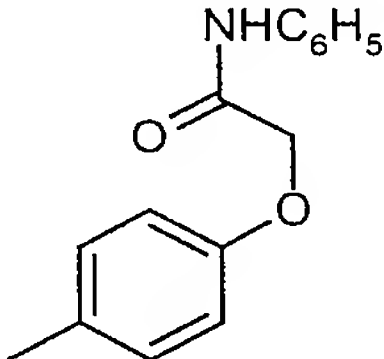
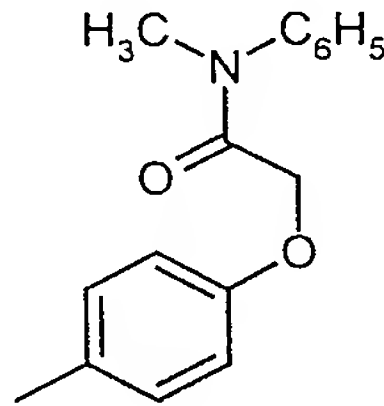
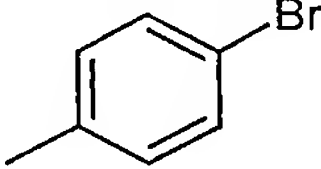
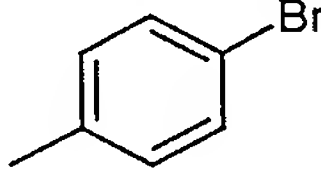
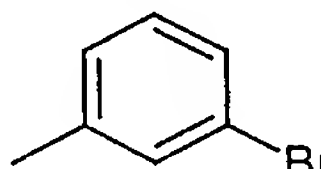
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
6	S	H	CF ₃	H	H		202
7	S	CH ₃	CF ₃	H	H		202
8	S	NH ₂	CF ₃	H	H		254

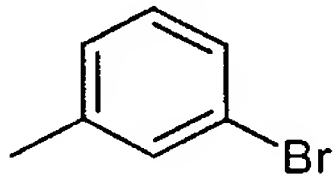
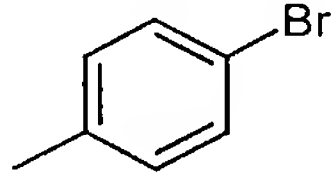
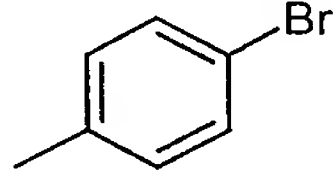
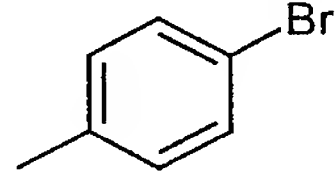
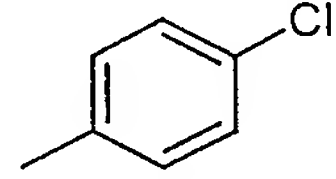
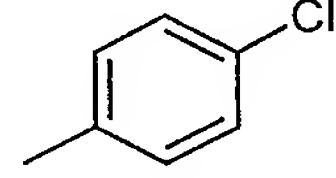
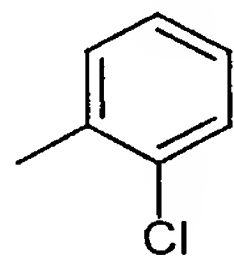
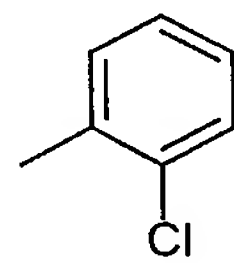
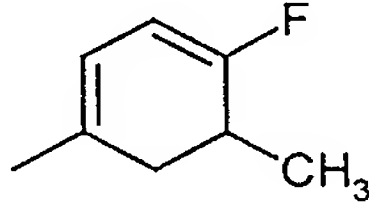
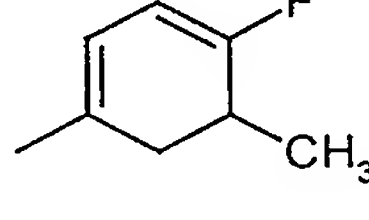
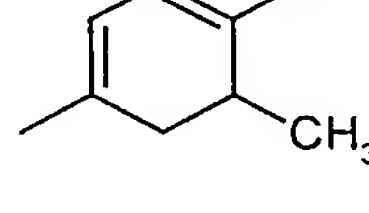
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
9	S	H	CF ₃	H	H		225
10	S	CH ₃	CF ₃	H	H		149
11	S	NH ₂	CF ₃	H	H		179
12	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
13	S	NH ₂	CF ₃	H	H		
14	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
15	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
16	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
17	S	CH ₃	CF ₃	H	H		

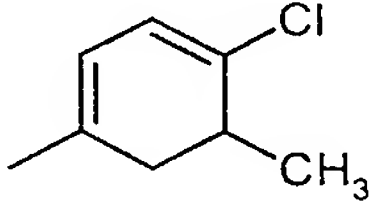
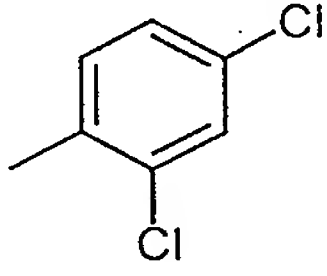
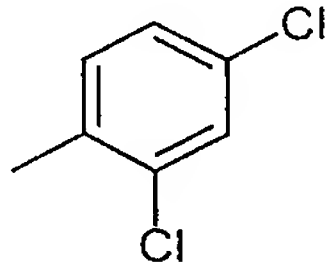
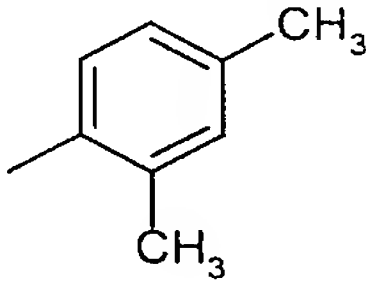
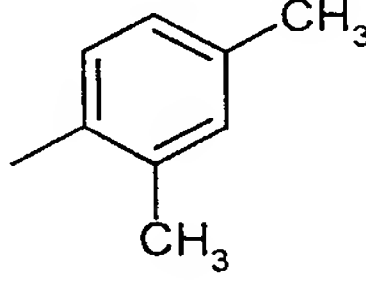
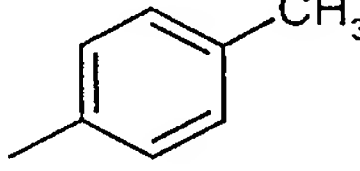
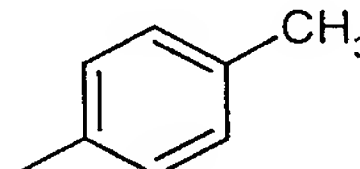
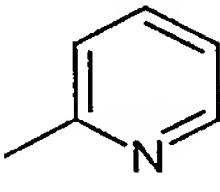
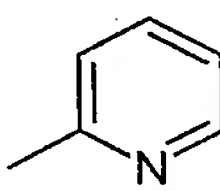
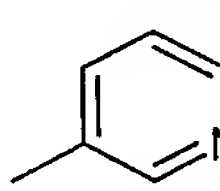
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
18	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
19	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
20	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
21	S	CH ₃	CF ₃	H	H		188
22	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
23	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
24	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
25	S	CH ₃	CF ₃	H	H		

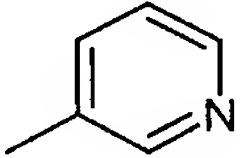
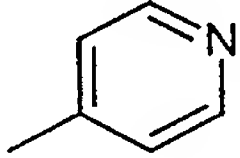
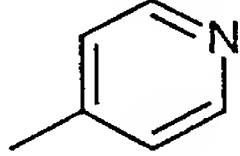
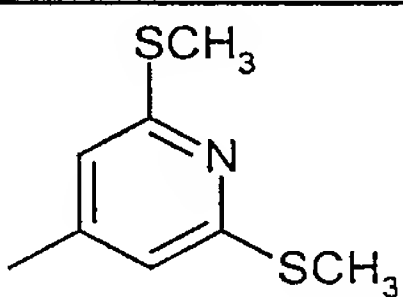
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
26	S	H	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 6,46 ppm)
27	S	CH ₃	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 7,89 ppm)
28	S	CH ₃	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 8,22 ppm)
29	S	H	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 7,86 ppm)
30	S	CH ₃	CF ₃	H	H		118
31	S	NH ₂	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 7,90 ppm)
32	S	H	CF ₃	H	H		(¹ H-NMR (D6-DMSO, δ): 8,14 ppm)
33	S	CH ₃	CF ₃	H	H		

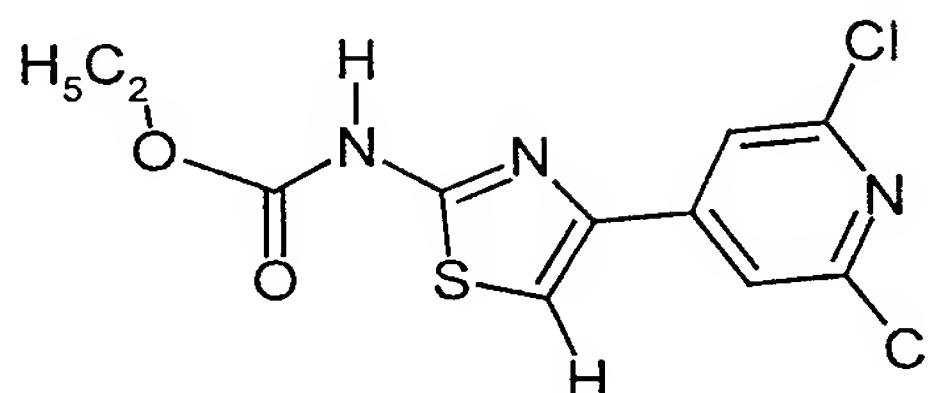
Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
34	S	CH ₃	CF ₃	H	H		(R- Enantiomer)
35	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
36	S	CH ₃	CF ₃	H	H		(R- Enantiomer)
37	S	Me	CF ₃	H	H		(Racemat)
38	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
39	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
40	S	CH ₃	CF ₃	H	H		

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
41	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
42	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
43	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
44	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
45	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
46	S	H	CF ₃	H	H		
47	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
48	S	H	CF ₃	H	H		

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
49	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
50	S	H	CF ₃	H	CH ₃		
51	S	CH ₃	CF ₃	H	CH ₃		
52	S	NH ₂	CF ₃	H	CH ₃		
53	S	H	CF ₃	H	H		
54	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
55	S	H	CF ₃	H	H		
56	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
57	S	H	CF ₃	H	H		
58	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
59	S	H	CF ₃	H	H		

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
60	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
61	S	H	CF ₃	H	H		
62	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
63	S	H	CF ₃	H	H		
64	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
65	S	H	CF ₃	H	H		
66	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
67	S	H	CF ₃	H	H		
68	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
69	S	H	CF ₃	H	H		

Bsp.- Nr.	Q	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Schmelz- punkt (°C)
70	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
71	S	H	CF ₃	H	H		
72	S	CH ₃	CF ₃	H	H		
73	S	CH ₃	CF ₃	H	H		

Ausgangsstoffe der Formel (III):Beispiel (III-1)

5

10,0 g (40,6 mMol) 2-Amino-4-(2,6-dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol und 3,55 g Pyridin werden in 200 ml Methylenchlorid vorgelegt und bei 0°C bis 5°C unter Rühren mit 4,88 g Chlorameisensäure-ethylester tropfenweise versetzt. Die Mischung wird bei
10 der angegebenen Temperatur vier Stunden gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit 2N-Salzsäure und Diethylether ver-
rührt und das kristallin angefallene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 10,0 g (77% der Theorie)) N-[4-(2,6-Dichlor-pyridin-4-yl)-thiazol-2-yl]-
15 O-ethyl-urethan vom Schmelzpunkt 161°C.

Anwendungsbeispiele:Beispiel A

5 Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit.

20

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

25 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 2, 5, 8, 10 und 11 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie
30 z.B. Mais und Raps, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Post-emergence-Test

- 5 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

20 Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

25 In diesem Test zeigen beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 2, 5, 8, 10 und 11 bei teilweise guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel C

Nephotettix-Test

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

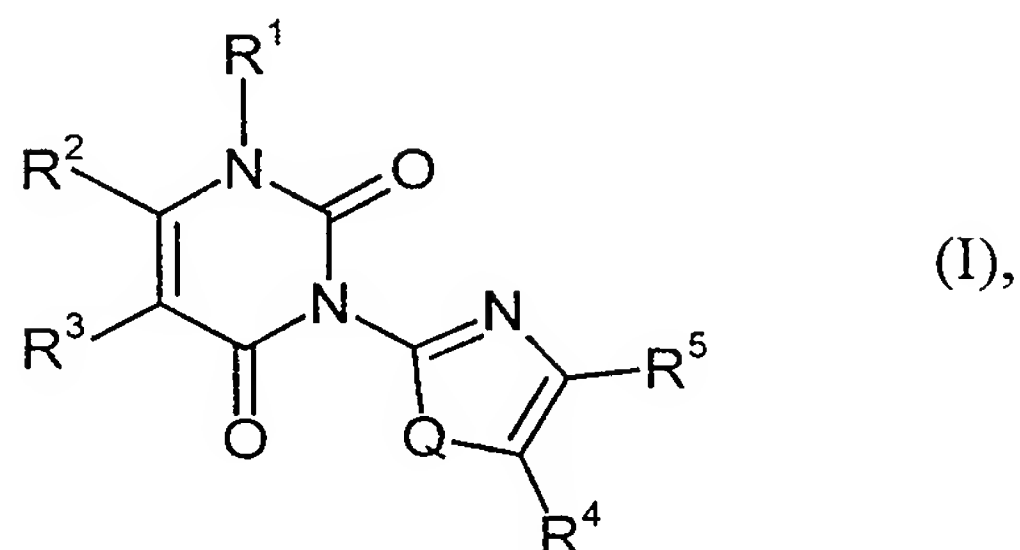
Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit: 1 und 6.

Patentansprüche

1. Substituierte Oxazolyl- und Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (I)



5

in welcher

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10

R¹ für Wasserstoff, Amino oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

15

R² für Formyl, Hydroximinomethyl, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

20

R³ für Wasserstoff, Cyano, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht, und

25

R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl steht, wobei die möglichen Substituenten aus folgender Aufzählung ausgewählt sind:

5 Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Halogen, (jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylamino-carbonyl, Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino-carbonyl, Phenylamino-carbonyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)-phenylamino-carbonyl substituiertes) Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino, N,N-Bis-alkylcarbonyl-amino, N,N-Bis-alkylsulfonyl-amino und N-Alkylcarbonyl-N-alkylsulfonyl-amino mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen sowie Cycloalkylcarbonylamino und Cycloalkylsulfonylamino mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen.

15

2. Substituierte Oxazolyl- und Thiazolyl-uracile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

20 Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20

R¹ für Wasserstoff, Amino oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

25

R² für Formyl, Hydroximinomethyl, Cyano, Carboxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

- R³ für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- 5 R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht, und
- 10 R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl oder Pyridyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus folgender Aufzählung ausgewählt sind:
- 15 Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, (jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder N-Methyl-phenylaminocarbonyl substituiertes) Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyrylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonylamino, N,N-Bis-acetyl-amino,
- 20
- 25
- 30

N,N-Bis-propionyl-amino, N,N-Bis-methylsulfonyl-amino, N,N-Bis-ethylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-n-Butyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-n-Butyroyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-i-Butyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-i-Butyroyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-ethylsulfonyl-amino, Cyclopropylcarbonylamino, Cyclopropylsulfonylamino.

3. Substituierte Thiazolyl-uracile nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

Q für Schwefel steht,

R¹ für Wasserstoff, Amino, Methyl oder Ethyl steht,

R² für Trifluormethyl steht,

R³ für Wasserstoff, Chlor oder Methyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl steht, und

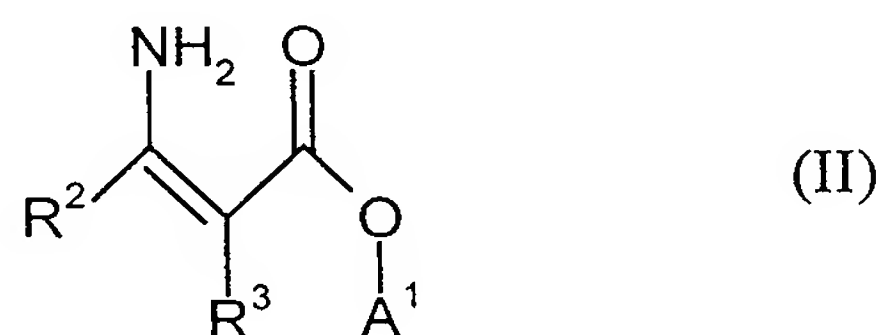
R⁵ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, wobei die möglichen Substituenten insbesondere aus folgender Aufzählung ausgewählt sind:

Nitro, Amino, Hydroxy, Mercapto, Carboxy, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Fluor, Chlor, Brom, (jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes) Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,

Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Methylamino, Ethyl-
 amino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Acetyl, Propionyl,
 Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethyl-
 aminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Acetylamino, Propionyl-
 amino, n- oder i-Butyroylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonyl-
 amino, n- oder i-Propylsulfonylamino, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl-
 amino, N,N-Bis-acetyl-amino, N,N-Bis-propionyl-amino, N,N-Bis-
 methylsulfonyl-amino, N,N-Bis-ethylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-me-
 thylsulfonyl-amino, N-Acetyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-
 methylsulfonyl-amino, N-Propionyl-N-ethylsulfonyl-amino, N-n-Bu-
 tyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-n-Butyroyl-N-ethylsulfonyl-amino,
 N-i-Butyroyl-N-methylsulfonyl-amino, N-i-Butyroyl-N-ethylsulfonyl-
 amino, N-Pivaloyl-N-methylsulfonyl-amino, N-Pivaloyl-N-ethylsul-
 fonyl-amino, Cyclopropylcarbonylamino, Cyclopropylsulfonylamino.

4. Verfahren zum Herstellen von substituierten Oxazolyl- und Thiazolyl-
 uracilen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) Aminoalkensäureester der allgemeinen Formel (II)

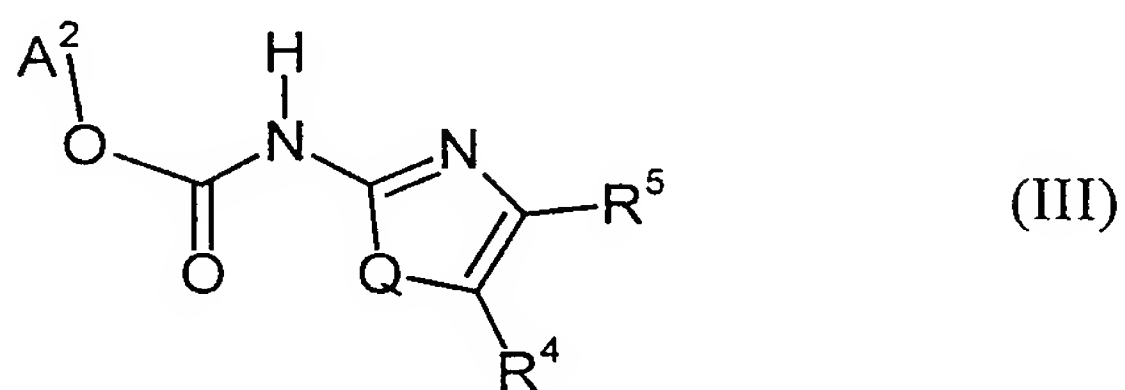


in welcher

25 R^2 und R^3 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

A^1 für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

mit substituierten Oxazolyl- oder Thiazolyl-urethanen (Oxazolyl- oder Thiazolyl-carbamaten) der allgemeinen Formel (III)



5

in welcher

Q, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

10

A² für Alkyl, Aryl oder Arylalkyl steht,

- oder mit entsprechenden Oxazolyl- oder Thiazolyl-isocyanaten -

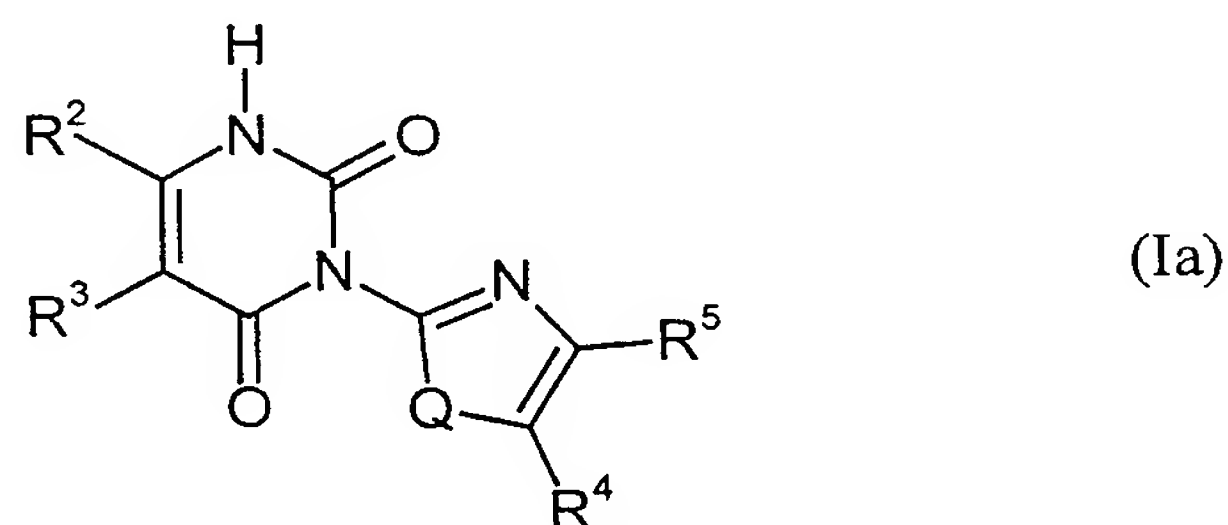
gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

oder daß man

(b) substituierte Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (Ia),

20



in welcher

Q, R², R³, R⁴ und R⁵ die in einem der Ansprüche 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben,

mit 1-Aminooxy-2,4-dinitro-benzol oder mit Alkylierungsmitteln der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

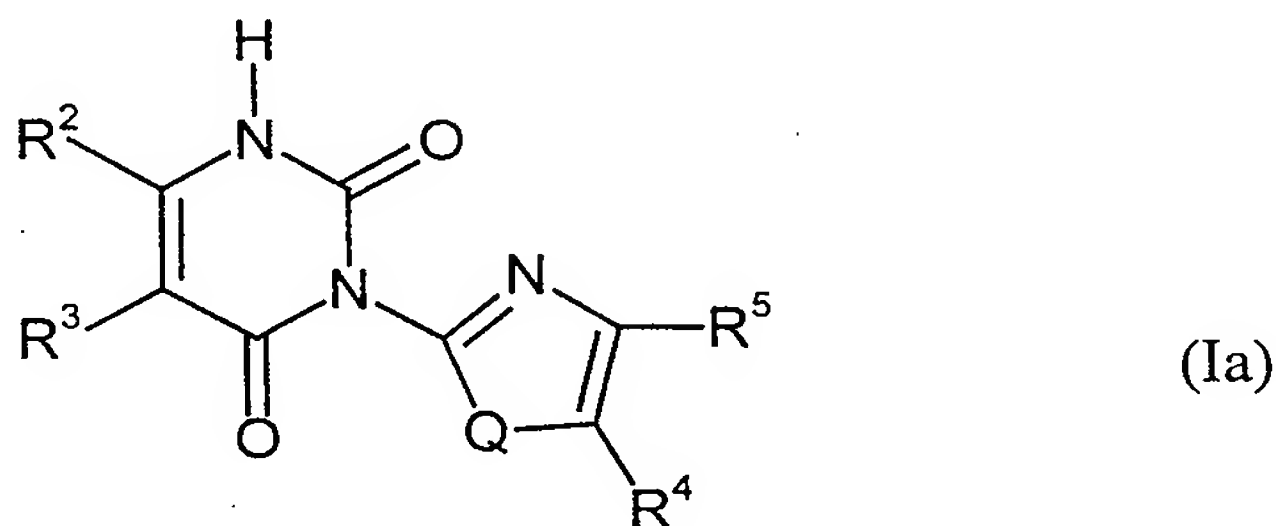
A³ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht und

X¹ für Halogen oder die Gruppierung -O-SO₂-O-A³ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart von Reaktionshilfsmitteln und gegebenenfalls in Gegenwart von Verdünnungsmitteln umgesetzt,

und gegebenenfalls im Anschluß daran im Rahmen der Substituentendefinition auf übliche Weise elektrophile oder nucleophile Substitutionsreaktionen, Additions- oder Spaltungsreaktionen, Oxidations- oder Reduktionsreaktionen im Rahmen der Substituentendefinition durchführt.

5. Substituierte Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracile der allgemeinen Formel (Ia),



in welcher

Q, R², R³, R⁴ und R⁵ die in einen der Ansprüche 1 bis 3 angegebenen Bedeutungen haben.

- 5 6. Verwendung von mindestens einem substituierten Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracil nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
- 10 7. Verwendung von mindestens einem substituierten Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracil nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und/oder Nematoden.
8. Pflanzenbehandlungsmittel, gekennzeichnet durch den Gehalt an mindestens einem Oxazolyl- oder Thiazolyl-uracil nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und üblichen Streckmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/02087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D417/02 A01N43/54 A01N43/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 22 07 549 A (BAYER AG) 23 August 1973 (1973-08-23) the whole document	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 114 (C-0921), 23 March 1992 (1992-03-23) & JP 03 287585 A (NISSAN CHEM IND LTD), 18 December 1991 (1991-12-18) cited in the application abstract	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 1999

Date of mailing of the international search report

07/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stellmach, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Patent Application No
PCT/EP 99/02087

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 644 (C-1134), 30 November 1993 (1993-11-30) & JP 05 202031 A (NISSAN CHEM IND LTD), 10 August 1993 (1993-08-10) cited in the application abstract ---	1-8
Y	WO 97 08170 A (FMC CORP) 6 March 1997 (1997-03-06) the whole document ---	1-8
Y	WO 98 06706 A (DREWES MARK WILHELM ;ANDREE ROLAND (DE); BAYER AG (DE); DOLLINGER) 19 February 1998 (1998-02-19) the whole document ---	1-8
P,X	WO 98 27083 A (DREWES MARK WILHELM ;ANDREE ROLAND (DE); BAYER AG (DE); DOLLINGER) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document ---	1-8
P,X	US 5 753 595 A (MARAVETZ LESTER L ET AL) 19 May 1998 (1998-05-19) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/EP 99/02087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2207549 A	23-08-1973	AT 325887 B AT 138973 A AT 599074 A AT 329076 B AU 466590 B AU 5233873 A BE 795549 A CA 1027122 A CH 585512 A CS 179408 B CY 943 A DD 103791 A DK 132497 B FR 2172345 A GB 1368225 A IE 37572 B JP 48092383 A JP 48092533 A NL 7302152 A PH 12198 A RO 62816 A SE 398879 B TR 17446 A US 3920653 A ZA 7301117 A	10-11-1975 15-01-1975 15-07-1975 26-04-1976 30-10-1975 22-08-1974 16-08-1973 28-02-1978 15-03-1977 31-10-1977 23-06-1978 12-02-1974 15-12-1975 28-09-1973 25-09-1974 31-08-1977 30-11-1973 30-11-1973 21-08-1973 28-11-1978 15-05-1978 23-01-1978 23-07-1975 18-11-1975 28-11-1973
JP 03287585 A	18-12-1991	NONE	
JP 05202031 A	10-08-1993	NONE	
WO 9708170 A	06-03-1997	AU 6961896 A	19-03-1997
WO 9806706 A	19-02-1998	DE 19632005 A AU 3771497 A EP 0923562 A	12-02-1998 06-03-1998 23-06-1999
WO 9827083 A	25-06-1998	DE 19652431 A AU 5754598 A	18-06-1998 15-07-1998
US 5753595 A	19-05-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02087

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D417/02 A01N43/54 A01N43/78

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 22 07 549 A (BAYER AG) 23. August 1973 (1973-08-23) das ganze Dokument ---	1-8
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 114 (C-0921), 23. März 1992 (1992-03-23) & JP 03 287585 A (NISSAN CHEM IND LTD), 18. Dezember 1991 (1991-12-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung --- -/--	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

² Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stellmach, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP 99/02087

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 644 (C-1134), 30. November 1993 (1993-11-30) & JP 05 202031 A (NISSAN CHEM IND LTD), 10. August 1993 (1993-08-10) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-8
Y	WO 97 08170 A (FMC CORP) 6. März 1997 (1997-03-06) das ganze Dokument ---	1-8
Y	WO 98 06706 A (DREWES MARK WILHELM ;ANDREE ROLAND (DE); BAYER AG (DE); DOLLINGER) 19. Februar 1998 (1998-02-19) das ganze Dokument ---	1-8
P,X	WO 98 27083 A (DREWES MARK WILHELM ;ANDREE ROLAND (DE); BAYER AG (DE); DOLLINGER) 25. Juni 1998 (1998-06-25) das ganze Dokument ---	1-8
P,X	US 5 753 595 A (MARAVETZ LESTER L ET AL) 19. Mai 1998 (1998-05-19) das ganze Dokument -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. es Aktenzeichen

PCT/EP 99/02087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2207549 A	23-08-1973	AT 325887 B	10-11-1975
		AT 138973 A	15-01-1975
		AT 599074 A	15-07-1975
		AT 329076 B	26-04-1976
		AU 466590 B	30-10-1975
		AU 5233873 A	22-08-1974
		BE 795549 A	16-08-1973
		CA 1027122 A	28-02-1978
		CH 585512 A	15-03-1977
		CS 179408 B	31-10-1977
		CY 943 A	23-06-1978
		DD 103791 A	12-02-1974
		DK 132497 B	15-12-1975
		FR 2172345 A	28-09-1973
		GB 1368225 A	25-09-1974
		IE 37572 B	31-08-1977
		JP 48092383 A	30-11-1973
		JP 48092533 A	30-11-1973
		NL 7302152 A	21-08-1973
		PH 12198 A	28-11-1978
		RO 62816 A	15-05-1978
		SE 398879 B	23-01-1978
		TR 17446 A	23-07-1975
		US 3920653 A	18-11-1975
		ZA 7301117 A	28-11-1973
JP 03287585 A	18-12-1991	KEINE	
JP 05202031 A	10-08-1993	KEINE	
WO 9708170 A	06-03-1997	AU 6961896 A	19-03-1997
WO 9806706 A	19-02-1998	DE 19632005 A	12-02-1998
		AU 3771497 A	06-03-1998
		EP 0923562 A	23-06-1999
WO 9827083 A	25-06-1998	DE 19652431 A	18-06-1998
		AU 5754598 A	15-07-1998
US 5753595 A	19-05-1998	KEINE	